

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ АДСОРБЕНТОВ

© Н. А. Самойлов

Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1  
E-mail: naum.samoilow@yandex.ru

Поступила в Редакцию 27 января 2020 г.  
После доработки 2 февраля 2020 г.  
Принята к публикации 7 августа 2020 г.

*Рассмотрены особенности циклических адсорбционных процессов и показана необходимость прогнозирования уменьшения динамической активности адсорбентов в ходе их эксплуатации. По аналогии с рециклическими химическими процессами развиты феноменологические представления об общей закономерности дезактивации сорбентов, позволившие сформировать математические модели тривиальной и пролонгированной дезактивации в циклических и непрерывных адсорбционных процессах. Получены простые приближенные уравнения, позволяющие прогнозировать изменение динамической активности адсорбента в условиях длительной его эксплуатации на основе кратковременных лабораторных исследований. Приведены примеры результатов прогнозирования работы различных адсорбентов при очистке газо- и жидкофазных потоков. Разработанные математические модели обеспечивают приемлемую сходимость результатов расчетов с экспериментальными данными.*

Ключевые слова: математическое моделирование; адсорбенты; дезактивация; циклическая адсорбция; непрерывная адсорбция

DOI: 10.31857/S0044461820110134

Применение адсорбентов в промышленных процессах экономически эффективно лишь при их многократном использовании. Однако в многоцикловых процессах, как правило, не обеспечивается полное восстановление динамической адсорбционной способности сорбентов относительно их первоначальной активности из-за постепенной дезактивации. По мере увеличения числа циклов работы адсорбента наблюдается уменьшение скорости дезактивации, причем в начале многоциклового процесса происходит интенсивное падение активности адсорбента, а затем она уменьшается незначительно или стабилизируется. Это явление приводит к ряду альтернативных решений при проектировании адсорбционных установок [1–3].

При промышленной реализации процесса адсорбент может загружаться в адсорбер в избыточном количестве, существенно превышающем расчетную потребность для реализации необходимой глубины очистки при заданной производительности установки по очищаемому сырью, для приблизительной

компенсации ожидаемой в будущем дезактивации адсорбента. При этом возрастают габаритные размеры адсорбера, затраты на адсорбент и аппараты и энергозатраты на проведение десорбции, связанные с дополнительными затратами тепла на разогрев резервного адсорбента. Если же адсорбент загружается в адсорбер в количестве, соответствующем расчетному, то в ходе эксплуатации установки в результате дезактивации адсорбента возникает необходимость в снижении производительности установки по сырью при сохранении проектной продолжительности отдельных стадий цикла работы (стадия адсорбции, стадия нагрева, десорбции и охлаждения адсорбента при его регенерации). Возможен также вариант работы установки при сохранении производительности, но в этом случае необходимо изменить циклограмму процесса и корректировать технологический режим процесса.

Во всех рассмотренных случаях разработки адсорбционного процесса для оценки возможного изменения активности адсорбента к концу периода его

эксплуатации необходима математическая модель, которая сможет прогнозировать уровень снижения активности адсорбента в ходе его эксплуатации. Формирование детерминированной математической модели адсорбционного процесса, реализуемого, как минимум, в двух колонных аппаратах с сопутствующими устройствами, осложняется нестационарностью всех стадий процесса в целом. Существующие математические модели описывают, как правило, одну из стадий конкретного процесса, например динамики адсорбции при извлечении кислорода [4], водорода [5] или диоксида углерода [6] из воздуха, осушки воздуха [7, 8], сорбции из водных растворов [9], жидкофазного разделения углеводородов [10], а при формировании математического описания циклического процесса решение задачи ограничивается единичным (первым) циклом адсорбции–регенерации в короткоцикловых процессах с незначительным изменением температуры на всех стадиях процесса [11–13] без учета последующей дезактивации адсорбента.

Цель работы — формирование феноменологической математической модели дезактивации адсорбента в многоцикловом процессе адсорбции–десорбции, позволяющей расчетным путем на основании результатов экспериментального определения активности адсорбента на первых циклах работы определить изменение активности адсорбента в ходе дальнейшего длительного циклического процесса и предложить метод определения численных значений параметров математической модели.

### Методическая часть

В работе использован метод математического моделирования многократного использования адсорбента после его регенерации в произвольном химико-технологическом процессе на основе феноменологического подхода к описанию постепенной дезактивации адсорбента в ходе последовательных регенераций. В зависимости от уровня обобщения феномена дезактивации математическая модель может содержать от одного до  $m$  численных параметров, значения которых могут быть рассчитаны с использованием экспериментальных данных.

Объектом исследования являлась сформированная по ранее выполненным оригинальным исследованиям и приведенным в литературных материалах сведениям база данных по количественному изменению активности различных адсорбентов (преимущественно синтетических цеолитов) в ходе многоцикловых процессов адсорбции–десорбции при осушке газовых

и жидких потоков, жидкофазном и парофазном разделении углеводородов на лабораторных, пилотных и промышленных установках.

Для расчета численных параметров математической модели использовались численные значения активности адсорбентов на небольшом начальном участке многоциклового процесса адсорбции–десорбции. Эти исходные данные позволяли формировать вспомогательные системы уравнений, которые позволяли минимизацией невязок методом наискорейшего спуска рассчитывать численные значения параметров математической модели, в некоторых частных случаях эти параметры рассчитывались аналитическими методами поиска корней вспомогательных уравнений. По найденным значениям параметров математической модели рассчитывалась активность адсорбентов на остальном участке многоциклового процесса для оценки возможности прогнозирования дальнейшего поведения адсорбента с оценкой абсолютной и относительной погрешности расчета.

### Формирование гипотезы

Природа постепенной дезактивации адсорбентов в промышленных процессах осушки, очистки или разделения газообразных и жидких углеводородов, очистки сточных вод и других технологических потоков весьма разнообразна. Например, синтетические и природные цеолиты обладают весьма высокой каталитической активностью по отношению к адсорбированным углеводородам даже при относительно низких температурах десорбции, при этом на цеолитах происходит крекинг адсорбированных углеводородов, наблюдаются реакции полимеризации, поликонденсации и уплотнения, аналогичные реакциям, протекающим при дезактивации типичных алюмосиликатных катализаторов процессов нефтепереработки [14–20]. В результате этих реакций из молекул углеводорода, находящихся в полостях адсорбента, образуются более крупные молекулы, которые в процессе десорбции не могут пройти через окна полостей цеолита, возможно и блокирование активных центров поверхности адсорбции такими молекулами. В ходе последующих регенераций адсорбента в многоцикловых процессах продукты полимеризации и поликонденсации осмолются и уплотняются, превращаясь в коксоподобные вещества [21, 22]. В процессе адсорбции возможно отложение на активных центрах каталитических ядов. В зонах местных перегревов при регенерации сорбентов нельзя исключить спекание структурных элементов, приводящее к уменьшению поверхности

сорбции. Снижение активности сорбентов может быть и чисто формальным из-за уноса части сорбента с технологическим потоком. Лабораторные экспериментальные данные по дезактивации адсорбентов описывают обычно лишь несколько циклов работы сорбента (5–20 циклов) в силу трудоемкости подобных многоцикловых экспериментов, что не позволяет судить о дальнейшем изменении его свойств [23, 24]. Современные промышленные данные по этой проблеме почти не публикуются, чаще всего приводится лишь общая информация о результатах изменения активности адсорбентов за некоторый период эксплуатации [25, 26]. Так, например, в [26] рассмотрены данные по изменению физико-химических свойств цеолитов RK-38 после 2–2.5 лет многоциклового работы: образование коксовых отложений в отработанных цеолитах в количестве 1.45–2.03 мас% приводит к уменьшению динамической активности по гептану и влагопоглощению на 20–30 отн%, но наиболее резкое снижение наблюдалось по сероемкости  $\text{H}_2\text{S}$  (с 0.85 до 0.16 мас%) и удельной поверхности, определяемой по адсорбции азота (с 490 до 110  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Разнообразие причин дезактивации адсорбентов (при этом одновременно могут проявляться несколько признаков дезактивации) практически не позволяет сформировать детальную детерминированную модель дезактивации, кроме того, основная часть стадии регенерации протекает в нестационарных условиях, что усложняет математическое моделирование химизма дезактивации, и в данной ситуации плодотворен феноменологический подход к решению задачи [27].

Общей особенностью дезактивации сорбентов во всех вышерассмотренных ситуациях является то, что в ходе единичного цикла адсорбции на стадии регенерации или адсорбции часть поверхности адсорбента выводится из технологического процесса, например, из-за отложения макромолекул в результате каталитического процесса, и на каждом последующем цикле адсорбции остается меньше поверхности адсорбента, не занятой макромолекулами и пригодной для последующей стадии адсорбции. Это явление будет наблюдаться до тех пор, пока не дезактивируются все каталитически активные центры поверхности сорбента. После дезактивации активных центров каталитическая деятельность адсорбента практически прекращается, что приводит к стабилизации адсорбционных свойств цеолита.

Анализ литературных данных по характеру изменения активности адсорбентов в промышленных процессах позволяет выделить три характерных случая дезактивации адсорбента:

— поцикловая тривиальная (наиболее распространенная) дезактивация, когда в ходе каждой адсорбционной стадии процесса количество адсорбируемой примеси, потенциально способной к протеканию паразитарных каталитических реакций, достаточно для взаимодействия с каждым активным центром; наиболее часто тривиальная дезактивация наблюдается при адсорбционном разделении, очистке и осушке органических веществ;

— поцикловая пролонгированная (растянутая во времени) дезактивация, когда в ходе каждой адсорбционной стадии процесса количество адсорбируемой примеси или каталитического яда недостаточно для взаимодействия с каждым активным центром; наиболее часто пролонгированная дезактивация наблюдается при осушке воздуха и углеводородных газов, разделении и очистке газов;

— псевдодискретная дезактивация, характерная для процессов с движущимся слоем адсорбента, когда возможна оценка не реального числа циклов адсорбции–десорбции, а лишь продолжительности эксплуатации адсорбента.

Примем, что в целом рабочая поверхность загрузки адсорбента  $\theta$  состоит из совокупности потенциально дезактивируемой  $\theta'$  и недезактивируемой  $\theta''$  поверхностей.

Рассматривая многоцикловый процесс адсорбции–десорбции с учетом дезактивации неоднородной природы поверхности  $\theta'$  [23, 28], разобьем дезактивируемую поверхность  $\theta'$  на  $m$  участков  $\theta'_i$ , каждый из которых включает элементы поверхности с одинаковыми термокинетическими и диффузионными условиями дезактивации, обеспечивающими идентичный характер протекания каталитических реакций или отравления активных центров, тогда

$$\theta' = \sum_{i=1}^m \theta'_i, \quad (1)$$

и проанализируем поцикловую динамику дезактивации поверхности  $\theta'$  с учетом специфики дезактивации отдельных ее участков.

### Модель тривиальной дезактивации

Процесс постепенной дезактивации участка поверхности  $\theta'_i$  можно отождествить с реакционным циркуляционным процессом последовательного химического превращения непрореагировавшего сырья [29]. Для такого процесса (рис. 1, а) характерно периодическое последовательное превращение с постоянной степенью превращения  $\alpha$  непрореагировавших продуктов реакции, оставшихся от предыдущего цик-

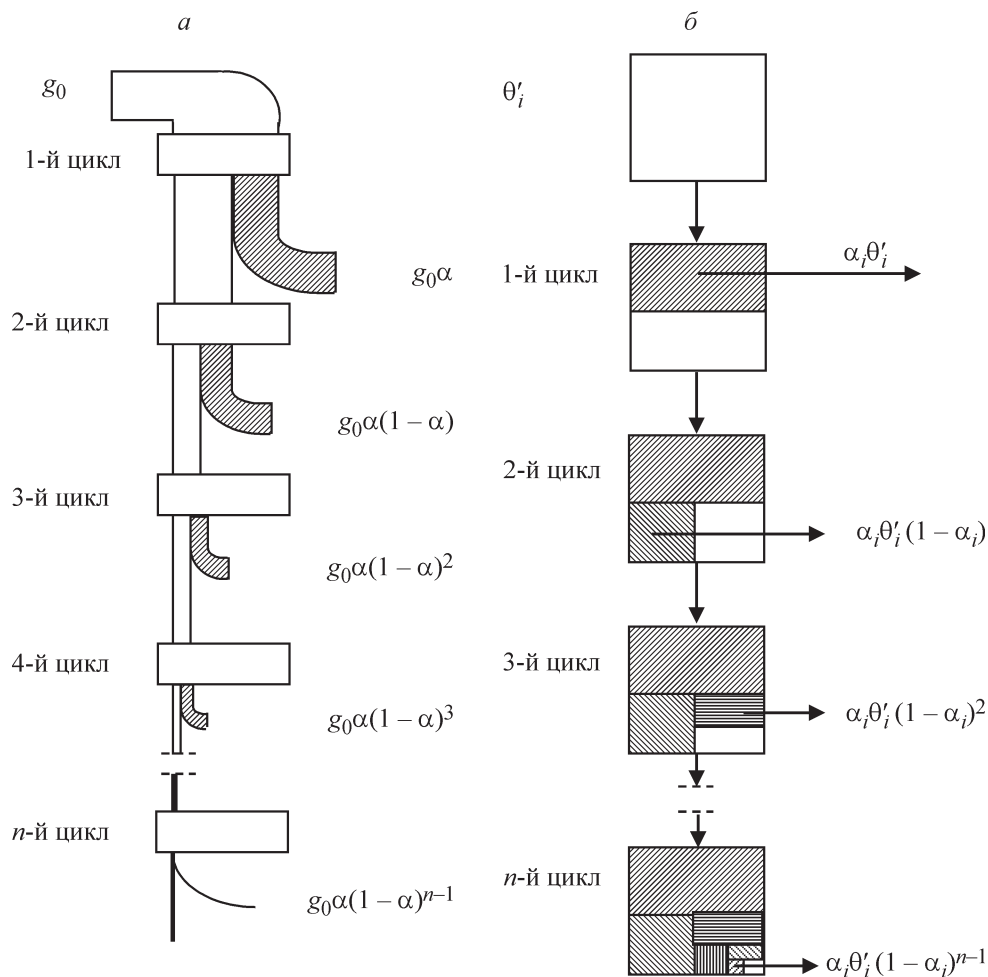


Рис. 1. Схема последовательного реакционного процесса с рециркуляцией.

а — химический рециркуляционный процесс по [29], б — процесс дезактивации поверхности  $\theta'_i$  недесорбируемыми веществами.

ла работы реактора. В этом случае количество продуктов реакции  $g_n$ , образовавшихся на произвольном цикле работы реактора  $n$  и более не участвующих в процессе, определится по уравнению [29]

$$g_n = g_0\alpha(1 - \alpha)^{n-1}, \quad (2)$$

а количество непрореагировавшего сырья после  $n$  циклов работы  $g_n^0$  рассчитывается как

$$g_n^0 = g_0(1 - \alpha)^n, \quad (3)$$

где  $g_0$  — исходное количество сырья, вступившего в реакционный процесс.

Для участка  $\theta'_i$  можно допустить, что образование недесорбируемых веществ как химический процесс будет происходить согласно уравнению (2), и схема дезактивации поверхности адсорбента  $\theta'_i$  (рис. 1, б) будет аналогична схеме химического рециркуляци-

онного процесса (рис. 1, а), и в каждом цикле работы адсорбента будет дезактивироваться  $\alpha_i$  часть от поверхности адсорбента  $\theta'_i$ , оставшейся недезактивированной в предыдущих циклах адсорбции–десорбции.

Степень превращения  $\alpha_i$  на участке  $\theta'_i$  будем называть в дальнейшем более точным для нашего случая термином «доля дезактивации каталитически активной поверхности адсорбента». Доля дезактивации является интегральной характеристикой процесса дезактивации как результат совокупного протекания дезактивирующих реакций в нестационарных условиях процесса десорбции на однотипных активных центрах поверхности адсорбента при его регенерации или отравлении.

Поверхность адсорбента, дезактивированная в целом за  $n$  циклов работы цеолита, будет складываться из поверхностей дезактивированных элементов участков  $\theta'_i$  и составит

$$\theta'_{ДЕЗ} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^m \theta'_i \alpha_i (1 - \alpha_i)^{j-1} = \theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n. \quad (4)$$

Если считать, что адсорбция на синтетических цеолитах описывается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, то изменение адсорбционной активности цеолита за  $n$  циклов работы можно представить как

$$\begin{aligned} a_0 - a_n &= a_m(\theta' + \theta'') - a_m[\theta'' + \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n] = \\ &= a_m[\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $a_0$  и  $a_n$  — адсорбционная активность цеолитов ( $\Gamma \cdot \Gamma^{-1}$  или мас% соответственно) на нулевом (на свежем цеолите) и на  $n$ -ном циклах работы;  $a_m$  — предельная величина активности адсорбента, соответствующая плотному заполнению поверхности адсорбента ( $\Gamma \cdot \text{м}^{-2}$  или мас%);  $\theta''$  — недезактивируемая поверхность сорбента, на которой протекает сорбция в ходе очистки углеводородов.

Исходя из (5), величина  $a_m$  составляет

$$a_m = \frac{a_0 - a_n}{\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n}. \quad (6)$$

По аналогии с (5) с учетом (6) адсорбционную активность цеолита на интересующем нас цикле работы  $x$  можно рассчитать из уравнения

$$a_x = a_0 - \frac{(a_0 - a_n)[\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^x]}{\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n}. \quad (7)$$

Поскольку поведение адсорбента в многоцикловом процессе удобно характеризовать степенью восстановления адсорбционной способности

$$\frac{d_x - d_{x-1}}{q_x - q_{x-1}} = \frac{(a_0 - a_n)[\sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^{x-1}] - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^x}{[\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n] \left\{ \frac{M_H}{N_0 \omega_H} \left[ \sum_{j=1}^x \sum_{i=1}^m \theta'_i \alpha_i (1 - \alpha_i)^{j-1} - \sum_{j=1}^x \sum_{i=1}^m \theta'_i \alpha_i (1 - \alpha_i)^{j-1} \right] \right\}}. \quad (11)$$

Уравнение (11) несложно преобразовать с учетом (6) к виду

$$\frac{d_x - d_{x-1}}{q_x - q_{x-1}} = \frac{(a_0 - a_n)}{\frac{M_H \theta'}{N_0 \omega_H} [\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n]} = \frac{a_m}{\frac{M_H}{N_0 \omega_H}} = K, \quad (12)$$

где  $K$  — постоянная, характеризующая отношение величины дезактивации к количеству вызывающего ее недесорбируемого вещества. Величину  $K > 1$  можно

цеолита, разделив обе части уравнения (7) на  $a_0$ , получим

$$\beta_x = 1 - \frac{(1 - \beta_n)[\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^x]}{\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n}. \quad (8)$$

где  $\beta_x$  и  $\beta_n$  — степень восстановления адсорбционной активности цеолита (%) соответственно на циклах работы  $x$  и  $n$ .

Уравнения (7) и (8) позволяют рассчитывать эффективность восстановления адсорбционной активности адсорбента на произвольном цикле работы  $x$ .

Количество недесорбируемых веществ, образовавшихся на поверхности адсорбента за  $x$  циклов работы, выражается уравнением

$$q_x = \frac{M_H}{N_0 \omega_H} \sum_{j=1}^x \sum_{i=1}^m \theta'_i \alpha_i (1 - \alpha_i)^{j-1}, \quad (9)$$

где  $q_x$  — удельное количество недесорбируемых веществ ( $\Gamma \cdot \Gamma^{-1}$  цеолита),  $M_H$  — средняя молекулярная масса недесорбируемых веществ ( $\Gamma \cdot \text{моль}^{-1}$ ),  $N_0$  — число Авогадро,  $\omega_H$  — усредненная молекулярная площадка одной макромолекулы недесорбируемого вещества.

Величина дезактивации цеолита  $d_x$  на произвольном цикле работы  $x$  составит

$$d_x = \frac{(a_0 - a_n)[\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^x]}{\theta' - \sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^n}. \quad (10)$$

Соотношение между величиной дезактивации адсорбента, которая является следствием отложения на его поверхности недесорбируемых веществ  $q_x$  за произвольный цикл  $x$ , и величиной  $q_x$  можно выразить как

интерпретировать как инвариант подобия, определяющий процесс дезактивации адсорбента.

Если выразить

$$a_m = \frac{M_a}{N_0 \omega_a},$$

где  $M_a$  и  $\omega_a$  — соответственно молекулярная масса и молекулярная площадка молекул адсорбата в исследуемом процессе, то инвариант  $K$  может быть записан в форме

$$K = \frac{d_x - d_{x-1}}{q_x - q_{x-1}} = \frac{d_x}{q_x} = \frac{M_a \omega_H}{M_H \omega_a}.$$

### Приближенные решения моделей тривиальной дезактивации

Разработанные уравнения тривиальной дезактивации (7)–(9) сложно использовать в расчетной практике из-за большого числа неизвестных параметров  $\theta'_i$  и  $\alpha_i$ , вычисление которых является весьма громоздкой и не всегда однозначно решаемой задачей. Однако достаточно легко можно прийти к решению задачи дезактивации адсорбента приближенным путем за счет сокращения числа переменных.

Введем понятие средней величины доли дезактивации  $\alpha_{CP,n}$ , характеризующей процесс дезактивации поверхности на произвольном цикле работы  $n$  в целом. Разделив суммарную дезактивируемую на  $n$ -ом цикле поверхность на поверхность, потенциально способную дезактивироваться в этом цикле, получим

$$\alpha_{CP,n} = \frac{\sum_{i=1}^m \theta'_i \alpha_i (1 - \alpha_i)^{n-1}}{\sum_{i=1}^m \theta'_i (1 - \alpha_i)^{n-1}}. \quad (13)$$

По уравнению (13) было рассчитано 28 вариантов взаимосвязи параметров  $\theta'_i$  и  $\alpha_i$  в интервале числа циклов адсорбции–десорбции  $n = 1-1000$ . В расчетах варьировались следующие виды распределения  $\alpha_i = f(\theta'_i)$ : 100- и 50-кратное изменение  $\alpha_i$  по пяти участкам  $\theta'_i$ , близкое к линейно-логарифмическому распределению, и 50-кратное изменение  $\alpha_i$  по пяти участкам  $\theta'_i$  с резко преобладающим  $\alpha_5$  на участке  $\theta'_5$  при линейном распределении остальных  $\alpha_i$ . При этом рассматривалось как равномерное распределение поверхности  $\theta'_i$  по поверхности адсорбента  $\theta'$ , так и наличие одного или двух участков  $\theta'_i$ , резко преобла-

дающих по размерам по сравнению с другими участками  $\theta'_i$ . Поскольку по физическому смыслу  $0 \leq \alpha_i \leq 1$ , для расчетов были выбраны значения  $0.001 \leq \alpha_i \leq 0.5$ ; значения дезактивируемых участков поверхности адсорбента  $\theta'_i$  подбирались из условия  $\sum \theta'_i = 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Расчеты показали, что в большинстве случаев  $\alpha_{CP,n} = f(n)$  представляют собой монотонные зависимости, близкие по характеру к гиперболе вида

$$\alpha_{CP,n} = A + \frac{B}{n + C}, \quad (14)$$

где  $A, B, C$  — константы уравнения гиперболы.

В тех случаях, когда основная доля дезактивируемой поверхности занята центрами с низкой каталитической активностью,  $\alpha_{CP,n} = f(n)$  может аппроксимироваться уравнением гиперболы достаточно адекватно даже тогда, когда основой расчета констант гиперболы  $A, B, C$  являются данные по дезактивации на первых циклах процесса, т. е. появляется возможность прогнозирования дезактивации для последующей части многоциклового процесса.

Введя  $\alpha_{CP,n}$  в форме уравнения (14) в уравнения (7)–(9), получим

$$a_x = a_0 - \frac{(a_0 - a_n) \left[ 1 - \left( 1 - A - \frac{B}{x + C} \right)^x \right]}{1 - \left( 1 - A - \frac{B}{n + C} \right)^n}, \quad (15)$$

$$\beta_x = 1 - \frac{(1 - \beta_n) \left[ 1 - \left( 1 - A - \frac{B}{x + C} \right)^x \right]}{1 - \left( 1 - A - \frac{B}{n + C} \right)^n}, \quad (16)$$

$$q_x = \frac{M_H \theta'}{N_0 \omega_H} \sum_{j=1}^x \left( A + \frac{B}{j + C} \right) \left( 1 - A - \frac{B}{j + C} \right)^{j-1}. \quad (17)$$

Для расчета констант  $A, B, C$  необходимы экспериментальные данные по величинам активности адсорбента  $a_a, a_b, a_c, a_n$  или степени восстановления активности  $\beta_a, \beta_b, \beta_c, \beta_n$  на произвольных циклах работы адсорбента  $a, b, c, n$ , и задача расчета констант сводится к решению нормальной системы нелинейных уравнений, имеющих, например, при расчете величины  $\beta$  вид

$$\left. \begin{aligned} f_a &= (1 - \beta_n) \left( 1 - A - \frac{B}{a + C} \right)^a - (1 - \beta_a) \left( 1 - A - \frac{B}{n + C} \right)^n + \beta_a - \beta_n = 0, \\ f_b &= (1 - \beta_n) \left( 1 - A - \frac{B}{b + C} \right)^b - (1 - \beta_b) \left( 1 - A - \frac{B}{n + C} \right)^n + \beta_b - \beta_n = 0, \\ f_c &= (1 - \beta_n) \left( 1 - A - \frac{B}{c + C} \right)^c - (1 - \beta_c) \left( 1 - A - \frac{B}{n + C} \right)^n + \beta_c - \beta_n = 0. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Система уравнений (18) может быть решена методом наискорейшего спуска, заключающимся в на-

хождении корней  $A, B, C$ , минимизирующих функцию  $\psi(A, B, C)$ :

$$\psi(A, B, C) = f_a + f_b + f_c \rightarrow \min. \quad (19)$$

Вычисление корней выполняется по формулам (для  $k$ -той итерации):

$$\left. \begin{aligned} A_{k+1} &= A_k - \lambda_k \frac{\partial \psi(A, B, C)}{\partial A}, \\ B_{k+1} &= B_k - \lambda_k \frac{\partial \psi(A, B, C)}{\partial B}, \\ C_{k+1} &= C_k - \lambda_k \frac{\partial \psi(A, B, C)}{\partial C}, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

где

$$\lambda_k = \frac{f_a^2 + f_b^2 + f_c^2}{\left[ \frac{\partial \psi(A, B, C)}{\partial A} \right]^2 + \left[ \frac{\partial \psi(A, B, C)}{\partial B} \right]^2 + \left[ \frac{\partial \psi(A, B, C)}{\partial C} \right]^2}. \quad (21)$$

Итерационный расчет системы уравнений (20) завершается после того, как разница между значениями констант  $A_k$  и  $A_{k+1}$ ,  $B_k$  и  $B_{k+1}$ ,  $C_k$  и  $C_{k+1}$  станет меньше наперед заданного как угодно малого числа  $\delta$ . Так как в начале расчета неизвестны даже приближенные значения корней  $A, B, C$ , то использование метода наискорейшего спуска наиболее целесообразно, поскольку в условиях недостаточной информации этот метод дает лучшие результаты, чем другие итерационные методы; для первоначального ввода значений  $A, B, C$  при решении задачи можно рекомендовать  $A = 0.1-0.001$ ,  $B = 0.1-0.01$ ,  $C = 1-10$ .

Если допустить в первом приближении постоянство доли дезактивации  $\alpha$ , т. е.  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_l = \dots = \alpha_m$ , то можно рассматривать всю удельную поверхность адсорбента  $\theta$  как совокупность только двух участков поверхности — дезактивируемого  $\theta'$  и недезактивируемого  $\theta''$ , что приведет к дальнейшему упрощению основных уравнений тривиальной дезактивации:

$$\alpha_x = a_0 - \frac{(a_0 - a_n)[1 - (1 - \alpha)^x]}{1 - (1 - \alpha)^n}, \quad (22)$$

$$\beta_x = 1 - \frac{(1 - \beta_n)[1 - (1 - \alpha)^x]}{1 - (1 - \alpha)^n}, \quad (23)$$

$$q_x = \frac{M_H \theta'}{N_0 \omega_H} \sum_{j=1}^x (1 - \alpha)^{j-1}. \quad (24)$$

В этом случае существенно сокращается объем первичной информации для расчета  $\alpha$  — необходимо знать только активность свежего адсорбента  $a_0$  и его активность для двух произвольных циклов работы

$n$  и  $l$ , т. е.  $a_n$  и  $a_l$  (или соответственно  $\beta_n$  и  $\beta_l$ ). Расчет  $\alpha$  выполняется как поиск корня функций

$$(1 - \alpha)^n(a_0 - a_l) - (1 - \alpha)^l(a_0 - a_n) - a_n + a_l = 0 \quad (25)$$

или

$$(1 - \alpha)^n(1 - \beta_l) - (1 - \alpha)^l(1 - \beta_n) - \beta_n + \beta_l = 0 \quad (26)$$

в интервале  $0 \leq \alpha \leq 1$  методами нелинейного программирования с погрешностью поиска соответствующего корня  $\alpha$ , равной 0.001–0.0001.

Для некоторых соотношений значений циклов  $n$  и  $l$  ( $l > n$ ) величина  $\alpha$  определяется аналитически, в частности при  $l = 2n$

$$\alpha = 1 - \sqrt[n]{\frac{a_n - a_l}{a_0 - a_n}} \quad (27)$$

или

$$\alpha = 1 - \sqrt[n]{\frac{\beta_n - \beta_l}{1 - \beta_n}}, \quad (28)$$

при  $l = 3n$

$$\alpha = 1 - \sqrt[n]{-0.5 + \sqrt[2]{\frac{a_n - a_l}{a_0 - a_n}}} - 0.75 \quad (29)$$

или

$$\alpha = 1 - \sqrt[n]{-0.5 + \sqrt[2]{\frac{1 - \beta_l}{1 - \beta_n}}} - 0.75, \quad (30)$$

при  $l = 4n$

$$\alpha = 1 - \sqrt[n]{t}, \quad (31)$$

где  $t$  — положительный корень уравнений

$$t^3 + t^2 + t - \frac{a_n - a_l}{a_0 - a_n} = 0 \quad (32)$$

или

$$t^3 + t^2 + t - \frac{1 - \beta_l}{1 - \beta_n} = 0. \quad (33)$$

Таким образом, при расчете величины доли дезактивации по относительно небольшому объему экспериментов при исследовании нескольких начальных циклов адсорбции–десорбции возникает возможность прогнозировать характеристики адсорбционного процесса при его дальнейшей циклической работе.

Прогнозирование результатов многоциклового адсорбции на основе табличных и графических данных за начальный период работы различных адсорбентов при очистке газо- и жидкофазных потоков по ряду литературных и оригинальных материалов (табл. 1) выполнялось при допущении постоянства  $\alpha$ ; величина доли дезактивации в первом приближении рассчитывалась по уравнениям (27)–(30). Результаты расчетов 15 многоциклового процесса представлены в табл. 2.

Во всех рассчитанных вариантах реализации многоциклового процесса обеспечивается достаточно хорошее качественное и количественное соответствие с опытными данными на прогнозируемом участке многоциклового кривой. Погрешность расчета актив-

**Таблица 1**  
Характеристика анализируемых многоциклового адсорбционных процессов

№ процесса	Цель адсорбционного процесса	Адсорбент	Реализация процесса	Причина дезактивации	Литературный источник
1	Осушка дивинила	Цеолит КА	Лабораторный	Снижение термостабильности	[30]
2	Осушка крекинг-газа	Цеолит 3А (КА)	Промышленный	Образование полимеров	[31]
3	Осушка крекинг-газа	Оксид алюминия	Промышленный	Образование полимеров	[31]
4	Осушка изобутилена в паровой фазе	Цеолит NaA	Лабораторный	Димеризация изобутилена	[32]
5	Осушка природного газа	Оксид алюминия	Промышленный	Данные не приведены	[33]
6	Осушка углеводородного газа	Цеолит NaA	Промышленный	Данные не приведены	[34]
7	Разделение смеси бензол–н-гептан	Цеолит NaX	Лабораторный	Образование кокса	[35]
8	Разделение смеси бензол–н-гептан	Цеолит NaX	Лабораторный	Образование кокса	[35]
9	Выделение н-алканов из бензиновой фракции в паровой фазе	Цеолит CaX	Лабораторный	Данные не приведены	[36]
10	Выделение пропилена из пропан-пропиленовой фракции	Цеолит NaX	Лабораторный	Данные не приведены	[37]
11	Разделение смеси изобутилен-бутен-1	Цеолит NaX	Лабораторный	Данные не приведены	[36]
12	Осушка ксилольной фракции	Цеолит NaX	Лабораторный	Образование кокса	[38]
13	Осушка ксилольной фракции	Цеолит NaX	Лабораторный	Образование кокса	[38]
14	Очистка отходящего газа от окиси мезитила	Уголь AP-A	Лабораторный	Данные не приведены	[39]
15	Очистка кобальтовых растворов от экстрагента Суапех 272 и парафина	Техносорб 1М	Лабораторный	Данные не приведены	[40]



**Таблица 2**  
Результаты расчетов активности адсорбентов в многоцикловых процессах

№ процесса (по табл. 1)	Число циклов многоциклового процесса	Номера циклов, использованных при расчете $\alpha$		Доля дезактивации $\alpha$	Доля прогнозируемых циклов, %	Абсолютная погрешность расчета активности на последнем прогнозируемом цикле, мас%
		$n$	$l$			
1	16	3	6	0.160	62	+1.4
2	50	10	20	0.025	60	-0.6
3	100	10	20	0.045	80	-0.38
4	60	10	20	0.010	67	-1.2
5	600	50	100	0.006	83	-0.6
6	2000	25	50	0.020	97	-0.9*
7	15	2	4	0.315	73	+0.04
8	15	2	4	0.234	73	-0.24
9	280	10	20	0.075	93	+0.2
10	100	10	20	0.068	80	-1*
11	15	1	2	0.332	86	+0.35
12	17	1	2	0.501	88	-0.04
13	13	1	2	0.875	85	+0.02
14	20	1	2	0.260	90	+0.03
15	5	1	2	0.674	40	+0.06

\* Относительная погрешность расчета (отн%).

ности адсорбента не превышала 1.4 мас% при объеме прогнозирования 60–97% от всей продолжительности многоциклового процесса, оставаясь в основном в пределах 0.20–0.4 мас% (табл. 2). Расчеты также показали, что средняя доля дезактивации  $\alpha$  последовательно возрастает для процессов, сырье которых относительно легко подвергается каталитическому превращению при регенерации адсорбентов. Так, например, при осушке углеводородных газов  $\alpha = 0.01$ – $0.02$ , при осушке легко полимеризующихся диенов и сорбции ароматических углеводородов  $\alpha = 0.1$ – $0.3$ , при сорбции нафталина  $\alpha = 0.65$ – $0.75$ .

### Модель пролонгированной дезактивации

Пролонгированная (растянутая во времени, проделенная) дезактивация качественно отличается от тривиальной тем, что на начальной стадии многоциклового процесса дезактивация адсорбента носит линейный, а не гладко-затухающий характер.

Как уже отмечалось выше, пролонгированную дезактивацию можно характеризовать попаданием на адсорбент микроколичеств легко катализируемых веществ или ядов [41].

Представим всю доступную поверхность адсорбента  $\theta$  как

$$\theta = \theta'' + \theta', \quad (34)$$

где  $\theta''$  — совокупность каталитически неактивных центров сорбции, на которых легко сорбируется основной адсорбируемый компонент, например вода;  $\theta'$  — потенциально дезактивируемая поверхность, т. е. совокупность каталитически активных центров, на которых преимущественно сорбируется дезактивирующая примесь (например, органическое вещество), а в ее отсутствие — основной адсорбируемый недезактивирующий компонент.

За нулевой цикл работы (адсорбция на свежем адсорбенте) дезактивирующая примесь займет лишь часть поверхности  $\theta'$ , равную  $S'_p$ , на остальной части потенциально дезактивируемой поверхности гранул  $S''_p = \theta' - S'_p$  сорбируется основной адсорбируемый компонент. При проведении десорбции происходит каталитическая дезактивация ранее занятой поверхности  $S'_p$  с долей дезактивации  $\alpha$ , величина которой определяется температурой, продолжительностью и другими условиями десорбции, т. е.

$$S''' = S'_p \alpha, \quad (35)$$

где  $S'''$  — дезактивируемая за одну десорбцию поверхность адсорбента.

В общем случае на начальной (линейной) стадии процесса тривиальной дезактивации

$$\theta_{a,l} = \theta'' + S''_p + S'_p(1 - \alpha_i), \quad (36)$$

$$S'''_I = \alpha S'_p, \tag{37}$$

$$S'''_{\Sigma I} = (1 + i)\alpha S'_p, \tag{38}$$

где  $i$  — номер цикла адсорбции–десорбции ( $i = 0, 1, 2, \dots$ );  $S'''_{\Sigma I}$  — суммарная дезактивируемая поверхность за  $i$  циклов работы адсорбента;  $\theta_{a,I}$  — общая поверхность сорбции на каждом цикле работы;  $S'''_I$  — величина поверхности, дезактивируемой за данный цикл работы.

Рассматриваемая линейная стадия дезактивации часто наблюдается, например, при оценке активности катализатора при отложении на нем кокса за длительное время работы.

Наблюдаемая линейная закономерность изменения дезактивации в многоцикловом процессе по (36)–(38) обеспечивается до некоторого цикла работы  $i = k$  (рис. 2), после которого зависимость интенсивности дезактивации от числа циклов переходит из линейной формы в нелинейную аналогично тривиальной дезактивации, и при  $i > k$

$$\theta_{a,I} = \theta'' + S'_p(1 - \alpha)^{i-k}, \tag{39}$$

$$S'''_I = \alpha(1 - \alpha)^{i-k}S'_p, \tag{40}$$

$$S'''_{\Sigma I} = \alpha S'_p[(k + 1) + \sum_{j=1}^{i-k} (1 - \alpha)^j]. \tag{41}$$

Граничный цикл работы  $k$  — граница перехода пролонгированной дезактивации в тривиальную — может быть рассчитан на основе уравнения

$$S'_p = S'''_p + (1 - \alpha k)S'_p, \tag{42}$$

откуда

$$k = \frac{S'''_p - S'_p}{\alpha S'_p} = \frac{\theta - \theta' - S'_p}{\alpha S'_p}. \tag{43}$$

Экспериментальное исследование пролонгированной дезактивации довольно затруднительно, так как необходимо проведение большого числа циклов адсорбции–десорбции ( $i = 100-1000$ ) для оценки уровня дезактивации в зависимости от содержания в сырье микроколичества дезактивирующей примеси. Однако, на наш взгляд, имеется возможность масштабного перехода при изучении динамики пролонгированной дезактивации с учетом характерной для изучаемого процесса изотермы адсорбции [42].

Перейдем от пролонгированной к тривиальной дезактивации с интенсивной дезактивацией в течение нескольких циклов работы за счет увеличения концентрации дезактивирующей примеси в модельном сырье  $C_m$  в 10–1000 раз выше, чем в реальном сырье. Подобное модельное сырье можно приготовить введением в реальное сырье концентрата дезактивирующей примеси, полученного переработкой исходного реального сырья, например экстракцией или ректификацией.

Приняв изотерму сорбции дезактивирующей примеси в виде уравнения Генри, наиболее приемлемого в области низких концентраций, запишем

$$a = KC, \tag{44}$$

где  $a$  — адсорбционная активность адсорбента по дезактивирующему компоненту,  $K$  — константа изотермы Генри,  $C$  — концентрация дезактивирующего компонента в сырье.

Учитывая, что для тривиальной дезактивации при числе циклов  $i = 0$  (свежий адсорбент) активность адсорбента по дезактивирующей примеси при очистке модельной смеси  $a_{mf}$  соответствует полному заполнению удельной поверхности  $\theta_a$ , получим

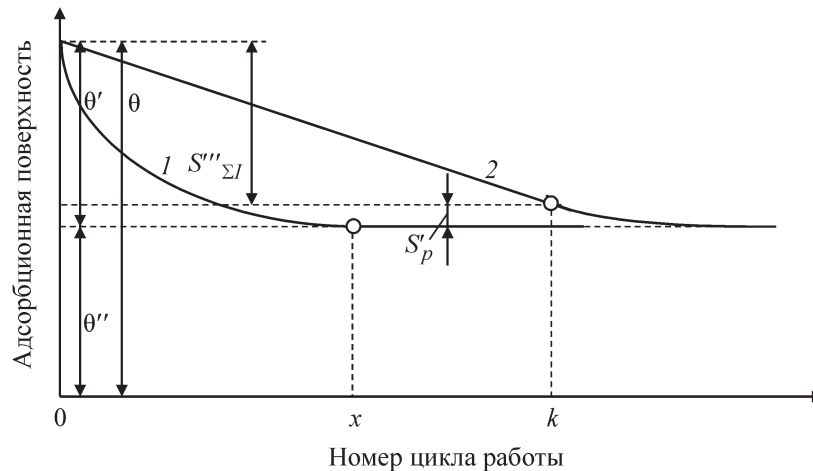


Рис. 2. Сопоставление динамики каталитической дезактивации адсорбентов в многоцикловых процессах при тривиальной (1) и пролонгированной (2) дезактивации.

$$a_{mf} = KC_m. \quad (45)$$

Аналогично для пролонгированной дезактивации при числе циклов  $i = 0$  активность свежего адсорбента по дезактивирующей примеси  $a_{0f}$  соответствует полному заполнению удельной поверхности  $S'_p$  и

$$a_{0f} = KC_0, \quad (46)$$

где  $C_0$  — концентрация дезактивирующего компонента в реальном сырье.

Разделив (45) на (46), получим для свежего адсорбента соотношение

$$\frac{a_{mf}}{a_{0f}} = \frac{\theta_a}{S'_p} = \frac{C_m}{C_0} = K_m, \quad (47)$$

где  $K_m$  — коэффициент масштабного перехода от тривиальной модельной к реальной пролонгированной дезактивации.

Выполнив полную дезактивацию адсорбента в тривиальных условиях за  $x$  циклов работы, можно экспериментально определить конечную активность  $a_{mx}$ , соответствующую  $\theta''$ . Так как

$$a_{mx} = \frac{\theta'' M}{N_0 \omega}, \quad (48)$$

где  $M$  и  $\omega$  — молекулярная масса и молекулярная площадь адсорбата,  $N_0$  — число Авогадро, то

$$\frac{a_{mf}}{a_{mx}} = \frac{\theta_a}{\theta''} = D_m, \quad (49)$$

где  $D_m$  — обобщенный фактор дезактивации адсорбента при его работе на модельной смеси за процесс в целом.

Тогда, учитывая (47) и (40), граничный цикл работы по (43) можно выразить в форме

$$k = \frac{1}{\alpha} \left[ K_m \left( 1 - \frac{1}{D_m} \right) - 1 \right]. \quad (50)$$

Величина  $\alpha$  может быть рассчитана на основе экспериментальных данных по тривиальной дезактивации адсорбента на модельном сырье как  $\alpha_m$  по величине степени восстановления адсорбционной активности адсорбента  $\beta_m$  для любых двух циклов работы  $n$  и  $l$  ( $n < l < x$ ) при условии  $l/n = 2$  по уравнению

$$\alpha_m = 1 - \sqrt[n]{\frac{\beta_{mn} - \beta_{ml}}{1 - \beta_{mn}}}. \quad (51)$$

При одинаковых условиях регенерации адсорбента в основном и модельных многоцикловых процессах  $\alpha = \alpha_m$ .

Вычислив по материалам опытов по тривиальной дезактивации на модельной смеси

$$S'_p = \frac{\theta_a C_0}{C_m} = \frac{a_{mf} \omega N_0}{MK_m}, \quad (52)$$

получаем все необходимые данные ( $k$ ,  $\alpha$ ,  $S'_p$  и т. д.) для прогнозирования динамики пролонгированной дезактивации.

Если изотерма адсорбции имеет вид изотермы Ленгмюра

$$a = \frac{ABC_0}{1 + BC_0}, \quad (53)$$

где  $A$  и  $B$  — константы, то коэффициент масштабного перехода от модельной тривиальной к пролонгированной дезактивации имеет вид

$$K_{m\text{Л}} = \frac{(1 + BC_0)C_m}{(1 + BC_m)C_0}. \quad (54)$$

Если изотерма адсорбции имеет вид изотермы Фрейндлиха

$$a = pC_0^z, \quad (55)$$

где  $p$  и  $z$  — константы, то коэффициент масштабного перехода от модельной тривиальной к пролонгированной дезактивации имеет вид

$$K_{m\text{Ф}} = \left( \frac{C_m}{C_0} \right)^z. \quad (56)$$

Очевидно, что взаимосвязь коэффициентов масштабного перехода от модельной тривиальной к пролонгированной дезактивации для различных форм изотермы адсорбции может быть выражена через  $K_m$  с учетом (47) как

$$K_{m\text{Л}} = K_m \frac{(1 + BC_0)}{(1 + BC_m)}, \quad (57)$$

$$K_{m\text{Ф}} = (K_m)^z. \quad (58)$$

### Моделирование дезактивации адсорбентов в непрерывных процессах

Рассмотренные ранее методы расчета дезактивации требуют исходной информации в виде известной динамической активности адсорбента на конкретных циклах адсорбции–десорбции, тогда как в ходе обследования промышленных и опытно-промышленных установок, особенно установок непрерывного действия с движущимся или псевдооживленным слоем адсорбента, часто оказывается известным не число

циклов работы адсорбента к моменту отбора проб адсорбента для его дальнейшего лабораторного исследования, а лишь общая продолжительность работы установки [43, 44].

В данной ситуации целесообразно от расчета дискретной поцикловой дезактивации адсорбента перейти к варианту расчета псевдонепрерывной дезактивации, усредняя это явление в ходе адсорбционно-десорбционного процесса в целом за конкретный промежуток времени. В этом случае ранее полученные уравнения необходимо переписать, заменяя величину доли дезактивации поверхности адсорбента за один цикл  $\alpha$  на  $\alpha_{\tau_0}$  — долю дезактивации поверхности адсорбента за определенный период времени  $\tau_0$  (часы, сутки и т. д.), а номер цикла — на соответствующее время работы аппаратуры от начала работы. Например, уравнение (22) может быть записано в виде

$$a_{\tau} = a_0 - \frac{(a_0 - a_{\tau_1})[1 - (1 - \alpha_{\tau_0})^{\tau}]}{1 - (1 - \alpha_{\tau_0})^{\tau_1}}, \quad (59)$$

где  $a_0, a_{\tau_1}, a_{\tau}$  — соответственно экспериментально определенные активности свежего адсорбента и адсорбента, отработавшего  $\tau_1$  часов, и расчетная прогнозируемая активность адсорбента после  $\tau$  часов работы (мас%);  $\alpha_{\tau_0}$  — средняя удельная доля дезактивации адсорбента за 1 ч работы.

Величина  $\alpha_{\tau_0}$  может быть рассчитана при наличии экспериментальных данных по динамической активности адсорбента  $a_{\tau_1}$  и  $a_{\tau_2}$  к моментам времени работы  $\tau_1$  и  $\tau_2$  решением нелинейного уравнения

$$\frac{1 - (1 - \alpha_{\tau_0})^{\tau_1}}{1 - (1 - \alpha_{\tau_0})^{\tau_2}} - \frac{a_0 - a_{\tau_1}}{a_0 - a_{\tau_2}} = 0, \quad (60)$$

например, методом Ньютона–Рафсона. Формально  $\alpha_{\tau_0}$  может принимать значения от 0 до 1, однако в силу маленьких значений  $\alpha_{\tau_0}$  для ускорения работы алгоритма решения задачи можно учесть в первом приближении  $\alpha_{\tau_0} = 0-0.01$ . В ряде частных случаев уравнение (60) решается аналитически; наиболее простое решение достигается при  $\tau_2/\tau_1 = 2$ , тогда

$$\alpha_{\tau_0} = 1 - \sqrt[2]{\frac{a_{\tau_1} - a_{\tau_2}}{a_0 - a_{\tau_1}}}. \quad (61)$$

В качестве примера рассмотрим результаты прогнозирования длительной работы цеолита MgA по извлечению н-парафинов из гидроочищенной фракции 214–316°С на пилотной установке Грозненского нефтяного научно-исследовательского института. Для расчетов были использованы экспериментальные

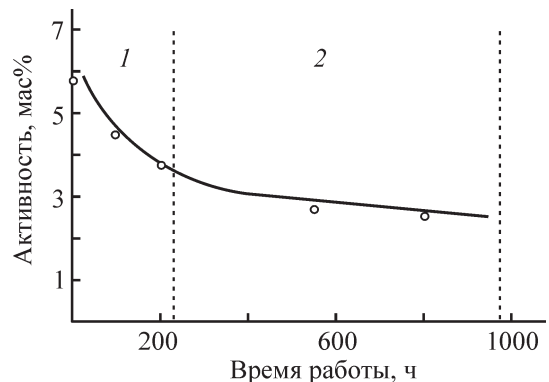


Рис. 3. Зависимость динамической активности цеолитов MgA по н-парафинам от продолжительности работы адсорбента.

Кривая рассчитана по уравнению (59), точки — экспериментальные по данным [45].

1 — зона исходных данных, 2 — зона прогнозирования.

данные, приведенные в [45] для первых 200 ч работы адсорбента: динамическая активность свежего цеолита MgA по н-парафинам  $a_0 = 5.8$  мас%, активность цеолита после 100 и 200 ч непрерывной работы соответственно  $a_{100} = 4.5, a_{200} = 3.7$  мас%.

Величина средней удельной доли дезактивации  $\alpha_{\tau_0}$ , рассчитанная по (61), составила  $0.005 \text{ ч}^{-1}$ . Расчет процесса дезактивации цеолита MgA по уравнению (59) на всем протяжении работы адсорбента хорошо согласуется с опытными данными, в том числе на участке  $\tau = 200-800$  ч, материалы которого не использовались в ходе прогнозирования процесса дезактивации. Так, при времени работы 550 ч расчетная активность составила 2.6, опытная — 2.7 мас%; при времени работы 800 ч расчетная активность составила 2.5, опытная — 2.5 мас%, относительная погрешность расчета не превышала 4%. Уравнения (59), (60) могут быть положены в основу адаптивной системы автоматического регулирования (САР), самокорректирующейся во времени эксплуатации установки по мере поступления вновь полученной информации по динамике изменения активности адсорбента [27].

### Выводы

Разработанная феноменологическая математическая модель дезактивации адсорбента в многоцикловом процессе адсорбции–десорбции позволяет описать изменение активности адсорбента в течение всего процесса. Для расчета параметров процесса необходима минимальная информация по дезактивации адсорбента, которую можно получить на лабораторной или пилотной установке уже на начальной стадии

исследовании конкретного процесса адсорбционного разделения, и далее можно прогнозировать изменение активности адсорбента без проведения длительного многоциклового процесса. Необходимо отметить, что рассмотренный феноменологический подход не исключает разработки строгих детерминированных математических моделей дезактивации адсорбентов в нестационарных условиях его регенерации, он является частным случаем подобных моделей, развиваемым в условиях недостаточной качественной и особенно количественной информации о физико-химических процессах, протекающих в дезактивируемом адсорбенте при его эксплуатации.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликтов интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Самойлов Наум Александрович, д.т.н., проф., профессор кафедры нефтехимии и химической технологии Уфимского государственного нефтяного технического университета,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3690-7531>

### Список литературы

- [1] Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. С. 85–100.
- [2] Лукин В. Д., Анцыпович И. С. Регенерация адсорбентов. Л.: Химия, 1983. С. 131–171.
- [3] Николаев В. В., Бусыгина Н. В., Бусыгин И. Г. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. М.: Недра, 1998. С. 61–70.
- [4] Иванова Е. Н., Алехина М. Б., Ахназарова С. Л., Конькова Т. В. Оптимизация процесса активации цеолитов с использованием функции желательности Харрингтона // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 3. С. 336–346 [Ivanova E. N., Alekhina M. B., Akhazarova S. L., Konkova T. V. Optimization of the process of zeolites activation using Harrington's desirability function // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. N 3. P. 271–276. <https://doi.org/10.1134/S0040579515030045>].
- [5] Васильев А. С., Ишин А. А., Скворцов С. А. Моделирование и оптимальное управление адсорбционным процессом разделения газовой смеси // Системы управления и информационные технологии. 2016. № 4 (66). С. 47–52.
- [6] Silva J. D., Oliveira C. C. Mathematical modelling for the adsorption process of CO<sub>2</sub> in nanopores of catalytic particles in a fixed bed reactor using numeral inverse laplace transform // Chem. Eng. Trans. 2013. V. 35. P. 829–835. <https://doi.org/10.3303/CET1335138>
- [7] Никифоров И. А., Криволапов А. А. Моделирование осушки природного газа при давлениях 20–25 МПа алюмосиликатом и цеолитом // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17. № 2. С. 166–169.
- [8] Okunev B. N., Gromov A. P., Heifets L. I., Aristov Yu. I. Dynamics of water sorption on a single adsorbent grain caused by a large pressure jump // Int. J. Heat Mass Transfer. 2008. V. 51. N 25–26. P. 5872–5876. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.01.037>
- [9] Xu Zhe, Cai Jian-guo, Pan Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems // J. Zhejiang Univ.-Sci. A (Appl. Phys. Eng.). 2013. V. 14 (3). P. 155–176. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>
- [10] Самойлов Н. А., Заиченко Н. В. Моделирование динамики адсорбции цеолитами из жидкой фазы на основе данных статики адсорбции // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 7. С. 1137–1143 [Samoilov N. A., Zaichenko N. V. Dynamics of adsorption by zeolites from the liquid phase, simulated using data on adsorption statics // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 7. P. 1127–1133. <https://doi.org/10.1134/S1070427206070160>].
- [11] Лукин В. Д., Новосельский А. В. Циклические адсорбционные процессы. Теория и расчет. Л.: Химия, 1989. С. 20–107.
- [12] Матвейкин В. Г., Погодин В. А., Путин С. Б., Скворцов С. А. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового адсорбции. М.: Машиностроение-1, 2007. С. 34–49.
- [13] Akulinin E. I., Ishin A. A., Skvortsov S. A., Dvoretzky D. S., Dvoretzky S. I. Mathematical modeling of hydrogen production process by pressure swing adsorption method // Advanced Mater. Technol. 2017. N 2. P. 38–49. <https://doi.org/10.17277/amt2017.02.pp.038-049>
- [14] Пат. РФ 2159663 (опубл. 2000). Способ регенерации цеолита процесса осушки и очистки природного газа от сернистых соединений.
- [15] Артемова И. И., Кондауров С. Ю., Бачалов И. С., Павленко П. П., Золотовский Б. П. Дезактивация силикагелей при осушке и очистке природного газа на УПГТ КС «Краснодарская» // Газ. пром-сть. 2010. № 12. С. 70–73.
- [16] Guisnet M., Magnoux P. Deactivation of zeolites by coking // Zeolite Micropor. Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity. NATO ASI Ser. (Ser. C: Mathematical and Physical Sciences). 1992. V. 352. P. 457–474. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-2604-5\\_20](https://doi.org/10.1007/978-94-011-2604-5_20)
- [17] Bukhtiyarova M. V., Echevskii G. V. Coke formation on zeolites Y and their deactivation model // Petrol. Chem. 2020. V. 60. N 4. P. 532–539. <https://doi.org/10.1134/S0965544120040039>

- [18] Кондауров С. Ю., Артемова И. И., Никишева М. И., Кручинин М. М., Шайхутдинов А. З., Золотовский Б. П. Пилотные испытания процесса адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа на российских адсорбентах // Газ. пром-сть. 2011. № 12. С. 26–29.
- [19] Алиев А. М., Османова И. И., Сафаров А. Р., Гусейнова А. М. Особенности протекания каталитических процессов в условиях нестационарной активности катализатора // Азербайджан. хим. журн. 2016. № 1. С. 6–34.
- [20] Frohlich D., Henniger S. K., Janiak C. Multicycle water vapor stability of microporous breathing MOF aluminium isophthalate CAU-10-H // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 1530–1534. <https://doi.org/dalton/DOI:10.1039/c4dt02264e>
- [21] Аджиев А. Ю., Морева Н. П., Долинская Н. И. Определение склонности цеолитных адсорбентов типа А к коксообразованию при осушке углеводородных газов // Науч. журн. Рос. газ. об-ва. 2017. № 2. С. 43–48.
- [22] Liu C., Li G., Hensen E. J. M., Pidko E. A. Relationship between acidity and catalytic reactivity of faujasite zeolite: A periodic DFT study // J. Catal. 2016. V. 344. P. 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.027>
- [23] Алехина М. Б., Конькова Т. В. Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 67–74.
- [24] Исканиева С. К., Пивоварова Н. А. Усовершенствование технологии процесса адсорбционной осушки обессеренного газа // Технологии нефти и газа. 2010. № 3 (68). С. 13–18.
- [25] Ечевский Г. В., Коденев Е. Г., Носырева Г. Н. Способы повышения стабильности каталитического действия цеолитов типа MFI и увеличения общего срока службы катализаторов на их основе // Катализ в пром-сти. 2013. № 4. С. 17–23 [Echevskii G. V., Kodenev E. G., Nosyreva G. N. Methods of increasing the stability of the catalytic effect of MFI type zeolites and the total service life of catalysts based on them // Catal. Ind. 2013. N 5. P. 275–282. <https://doi.org/10.1134/S2070050413040041>].
- [26] Шерматов Б. Э., Мансурова М. С., Ялгашев Э. Я., Курбанов Э. Н., Исмаилов Д. Н. Исследование физико-химических свойств и регенерации отработанных цеолитов // Инновации в науке: науч. журн. Новосибирск. 2017. № 15 (76). С. 43–45.
- [27] Самойлов Н. А. Феноменология адсорбции. Практические и теоретические аспекты адсорбционной очистки и осушки технологических потоков. Уфа: ГУП Институт нефтехимпереработки РБ, 2014. С. 158–199.
- [28] Кубасов А. А., Китаев Л. Е., Ющенко В. В., Тихий Я. В. Изменение природы адсорбционных комплексов на поверхности цеолита Y под воздействием малых количеств воды и аммиака // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 4. С. 236–242.
- [29] Нагиев М. С. Основы разработки комплексных химических процессов и проектирования реакторов. Баку: Азербгосиздат, 1961. С. 14–26.
- [30] Дымент Л. О., Виноградова В. С., Кофман Л. С. Осушка дивинила // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.; Л.: Наука, 1965. С. 298–300.
- [31] Silbernagel D. R. Drying of molecular sieves in olefin plants // Chem. Eng. Progress. 1967. V. 63. N 4. P. 99–102.
- [32] Прокофьев Я. Н., Орлова А. П., Барашкова К. Д. Применение синтетических цеолитов для осушки циркулирующих продуктов в промышленном производстве бутилкаучука // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1971. С. 213–215.
- [33] Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высш. шк., 1969. С. 249.
- [34] Hersh C. K. Molecular Sieves. London; New York, 1961. P. 116–122.
- [35] Самойлов Н. А. Расчет и прогнозирование результатов многоциклового адсорбции // Хим. пром-сть. 1982. № 6. С. 42–44.
- [36] Прокофьев Я. Н., Орлова А. П., Барашкова К. Д. Применение синтетических цеолитов для осушки циркулирующих продуктов в промышленном производстве бутилкаучука // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1971. С. 212–215.
- [37] Гаинко Н. К., Дорогочинский А. З. Отделение пропилена от пропан-пропиленовой фракции керосина в стационарном слое цеолита // Химия и технол. топлив и масел. 1965. № 11. С. 9–12 [Gainko N. K., Dorogochinskii A. Z. Separation of propylene from the propane-propylene cracking fraction in a stationary layer of zeolite // Chem. Technol. Fuels Oils. 1965. V. 1. N 11. P. 856–860. <https://doi.org/10.1007/BF00719191>].
- [38] Фоминых Л. Ф., Асыллова К. Г., Самойлов Н. А. Изучение многоциклового адсорбционно-десорбционного процесса осушки ксилольной фракции цеолитами CaA // Химия и технол. топлив и масел. 1974. № 8. С. 12–15 [Fominykh L. F., Asylova K. G., Samoilov N. A. Multicycle adsorption-desorption process for drying xylene cut with CaA zeolites // Chem. Technol. Fuels Oils. 1974. V. 10. N 8. P. 597–600. <https://doi.org/10.1007/BF00726368>].
- [39] Суханова Т. А., Субботин А. И., Ковальская А. П. Адсорбционная очистка газовых выбросов, содержащих пары окиси мезитила // Пром. и сан. очистка газов. 1980. № 2. С. 19–20.
- [40] Суrowикин Ю. В., Лихолобов В. А., Сергеев В. В., Макаров И. В. Применение новых углерод-углеродных сорбентов для очистки технологических растворов от органических примесей в гидроме-

- таллургии кобальта // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 47–56 [Surovikin Y. V., Likholobov V. A., Sergeev V. V., Makarov I. V. Application of new carbon-carbon sorbents to the removal of organic impurities from process liquors in the hydrometallurgy of cobalt // *Solid Fuel Chem.* 2014. V. 48. N 6. P. 371–381. <https://doi.org/10.3103/S0361521914060081>].
- [41] Gounder R., Iglesia E. Catalytic consequences of spatial constraints and acid site location of monomolecular alkane activation on zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 1958–1971. <https://doi.org/10.1021/ja808292c>
- [42] Samoilov N. A. Specificity of prolonged deactivation of zeolites in multicycle processes // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. N 2. P. 519–523. <https://doi.org/10.1007/BF02068361>
- [43] Гаинко Н. К., Дорогочинский А. З. Выделение пропилена из пропан-пропиленовой фракции методом непрерывной адсорбции цеолитом // Химия и технол. топлив и масел. 1970. № 9. С. 9–12 [Gainko N. K., Dorogochinskii A. Z. Separation of propylene from the propane-propylene fraction by continuous adsorption by zeolite // *Chem. Tech. Fuels Oil.* 1970. V. 6. N 9. P. 651–654. <https://doi.org/10.1007/BF00716537>].
- [44] Романков П. Г., Лепилин В. Н. Непрерывная адсорбция паров и газов. Л.: Химия, 1969. С. 110–138.
- [45] Борисова Л. В., Мирский Я. В., Дорогочинский А. З., Мегедь Н. Ф. Исследование жидкофазной адсорбции n-парафинов на синтетическом цеолите CaA и MgA // Химия и технол. топлив и масел. 1971. № 7. С. 10–13 [Borisova L. V., Mirskii Y. V., Dorogochinskii A. Z., Meged' N. F. Investigation of the liquid phase desorption of N-paraffins from CaA and MgA zeolites // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1971. V. 7. N 7. P. 254–257. <https://doi.org/10.1007/BF00718248>].
-